

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-188469

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/565

C04B 35/573

C04B 35/80

(21)Application number : 07-004148

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 13.01.1995

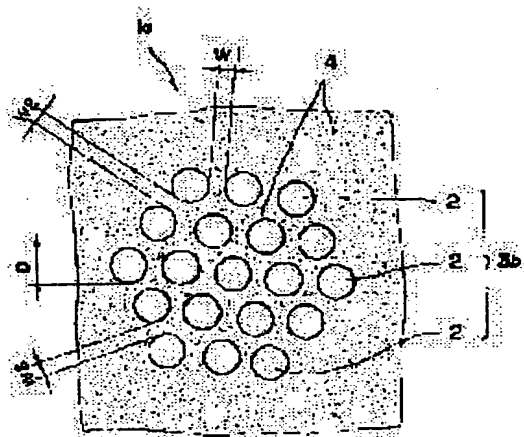
(72)Inventor : SUYAMA AKIKO  
KAMEDA TSUNEJI  
ASAYAMA MASAHIRO

## (54) COMPOSITE MATERIAL OF SILICON CARBIDE MATRIX AND FIBER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a composite material composed of silicon carbide matrix and fibers and having improved strength and fracture energy and high reliability by improving the distribution state of ceramic fibers in a fiber bundle as a micro-structure and setting the gap between the ceramic fibers to a suitable level.

**CONSTITUTION:** This composite material 1a consisting of a silicon carbide matrix and fibers is composed of a reaction sintering silicon carbide matrix 4 and fiber bundles 3b obtained by bundling plural ceramic fibers 2 and arranged in the matrix. The average gap between the adjacent ceramic fibers 2 in the fiber bundle 3b is set to be  $\geq 1/2$  of the diameter of the ceramic fiber 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

先行技術

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188469

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/565				
35/573				
35/80				
		C 0 4 B 35/ 56	1 0 1 L	
			1 0 1 U	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-4148

(22) 出願日 平成7年(1995)1月13日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 須山 章子

神奈川県横浜市鶴見区東広町2の4 株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 亀田 常治

神奈川県横浜市鶴見区東広町2の4 株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 浅山 雅弘

神奈川県横浜市鶴見区東広町2の4 株式会社東芝京浜事業所内

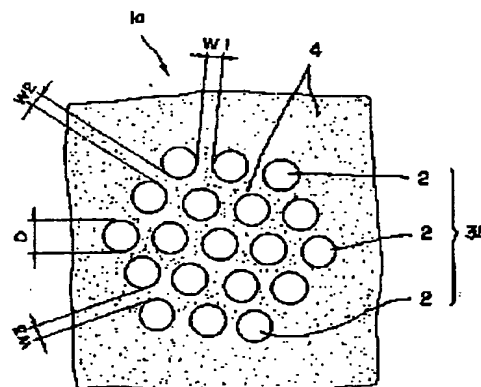
(74) 代理人 井理士 波多野 久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 炭化珪素基繊維複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ミクロ構造としての繊維束内におけるセラミックス繊維の分布状態を改善し、セラミックス繊維間の間隙を適正に設定することにより、強度および破壊エネルギーを共に改善した信頼性が高い炭化珪素基繊維複合材料と、その構造を得るための効果的な製造方法を提供する。

【構成】 複数のセラミックス繊維2を束ねて形成した繊維束3bを、反応焼結炭化珪素から成るマトリックス4中に配置した炭化珪素基繊維複合材料1aにおいて、繊維束3b内で隣接するセラミックス繊維2の平均間隙を、セラミックス繊維2の径の1/2以上に設定する。



(2)

特開平8-188469

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のセラミックス繊維を束ねて形成した繊維束を、反応焼結炭化珪素から成るマトリックス中に配置した炭化珪素基繊維複合材料において、上記繊維束内で隣接するセラミックス繊維の平均間隔を、セラミックス繊維径の1/2以上に設定したことを特徴とする炭化珪素基繊維複合材料。

【請求項2】 セラミックス繊維の表面に窒化ほう素(BN)から成るすべり層を形成したことを特徴とする請求項1記載の炭化珪素基繊維複合材料。

【請求項3】 複合材料におけるセラミックス繊維の含有割合が5〜55体積%であることを特徴とする請求項1記載の炭化珪素基繊維複合材料。

【請求項4】 複数のセラミックス繊維およびカーボン繊維を束ねた繊維束を使用して所定形状の繊維プリフォームを形成し、珪素および炭素源を含有するマトリックス出発原料を上記繊維プリフォームに含浸せしめて所定形状の成形体を形成し、得られた成形体を真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することにより珪素と炭素源およびカーボン繊維との反応焼結を行って炭化珪素から成るマトリックスを形成し、上記繊維プリフォームとマトリックスとを一体に複合化することを特徴とする炭化珪素基繊維複合材料の製造方法。

【請求項5】 複数のセラミックス繊維および有機高分子繊維を束ねた繊維束を使用して所定形状の繊維プリフォームを形成し、珪素および炭素源を含有するマトリックス出発原料を上記繊維プリフォームに含浸せしめて所定形状の成形体を形成し、得られた成形体を熱処理することにより上記有機高分子繊維を炭化した後に、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することにより珪素と炭素源および炭化した有機高分子繊維との反応焼結を行って炭化珪素から成るマトリックスを形成し、上記繊維プリフォームとマトリックスとを一体に複合化することを特徴とする炭化珪素基繊維複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭化珪素(SiC)基繊維複合材料に係り、特に強度および破壊エネルギーを改善した信頼性が高い炭化珪素基繊維複合材料およびその特性を得るための効果的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にセラミックス焼結体は、高温まで強度低下が少なく、硬度、電気絶縁性、耐摩耗性、耐熱性、耐腐食性、経費性等の諸特性が従来の金属材料と比較して優れているため、発電設備部品、航空機部品、自動車部品、電子機器、精密機械部品、半導体装置材料などの電子用材料や構造用材料として広い分野において使用されている。

【0003】しかし、セラミックス焼結体は、圧縮に比べ引張の応力に弱く、特にこの引張応力下では破壊が一

2

気に進行する、いわゆる脆性という欠点を有している。このようなことから、高信頼性が要求される部位へのセラミックス部品の適用を可能にするために、セラミックス焼結体の高靱性化や破壊エネルギーの増大化を図ることが強く求められている。

【0004】すなわちガスタービン部品、航空機部品、自動車部品等に使用されるセラミックス構造部品には耐熱性および高温強度に加えて高い信頼性が要求される。そのため無機物質や金属から成る繊維、ウイカー、プレート、粒子等の複合素材をマトリックス焼結体に分散複合化させて靱性値や破壊エネルギー値を高めたセラミックス基複合材料の実用化研究が内外の研究機関等において進められている。

【0005】例えば直径が10μm前後のセラミックス長繊維を、通常、数百本〜数千本束ねて繊維束(ヤーン)を形成し、この繊維束を二次元または三次元方向に配列して一方向シート(UDシート: Un-direction sheet)や各種クロスとしたり、また上記シートやクロスを積層したりすることにより所定形状の予備成形体(繊維プリフォーム)を形成し、この予備成形体の内部に、CVI法(Chemical Vapor Infiltration method: 化学的気相含浸法)やブリカーサ含浸・無機化法などによってマトリックスを形成したり、または上記予備成形体内部にセラミックス粉末を充填し成形法によって充填した後に焼結することによりマトリックスを形成して、セラミックスマトリックス中に繊維を複合化したセラミックス基繊維複合材料が開発されている。

【0006】ここで上記セラミックス繊維は、直径10μm前後の繊維素材として製造され、この繊維素材を通常数百本〜数千本単位で束ねた繊維束(ヤーン)として市販供給されている。前記一方向シートや各種クロス(織物)は上記繊維束(ヤーン)を織り上げて形成される。

【0007】したがって、図3に示すように、従来のセラミックス基繊維複合材料1は、ミクロ的に見ると多数のセラミックス繊維2を束ねて形成した繊維束3をセラミックスマトリックス4中に配置した構造を有する。つまり複合材料1中に配置されるセラミックス繊維2は、数百本〜数千本が緻密に集合した繊維束3を一単位としてマトリックス4中に分散配置されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように繊維束をマトリックス中に配置した従来のセラミックス基繊維複合材料では、密に集合した繊維束内部へのマトリックスの充填率が低くなる場合があり、複合材料全体としては、セラミックス繊維が多い部分と、マトリックス分率が高いモノリシックな部分とが混在し、いずれにしてもマトリックス充填率は不均一になり、マトリックスの初期破壊強度が低い問題があった。特に繊維が多い部分とモノリシックな部分とにおける破壊様相の差

50

(3)

特開平8-188469

3

が無損でできない程に増大化するため、クラック発生後における材料の破壊エネルギーが小さくなり、高い信頼性が得られないという問題点があった。

【0009】また複数のセラミックス繊維を繊維束として含む従来のセラミックス繊維複合材料においては、複合材料の全体構造のうち繊維体積率や繊維の方向性などのマクロな構造を規定するものが大部分であり、上記のように繊維束の内部におけるセラミックス繊維やマトリックスの分布などのミクロ構造まで規定して複合材料の各種特性を比較評価している例は極めて少ない。

【0010】本発明者らの知見によれば、セラミックス繊維複合材料の強度および破壊エネルギーは、マクロ構造としての繊維束（ヤーン）の分布状態は勿論のこと、ミクロ構造としての繊維束内におけるセラミックス繊維（モノフィラメント）の分布状態に大きな影響を受けるという事実が判明している。しかしながら、従来の複合材料の製造方法においては、予め多数本のセラミックス繊維を束に束ねた繊維束を使用しているため、繊維束内部におけるセラミックス繊維間の間隙を一定に制御してミクロ構造を規定することは実質的に不可能であった。したがって、繊維束内には充分にマトリックスが形成されにくいため、繊維とマトリックスとの結合力や両者間のすべり抵抗に基づく複合材料の強度や破壊エネルギーが不十分となり、いずれにしても複合材料全体としての耐久性が低く実用部品に適用することが困難となる問題があった。

【0011】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、特にミクロ構造としての繊維束内におけるセラミックス繊維の分布状態を改善し、セラミックス繊維間の間隙を適正に設定することにより、強度および破壊エネルギーを共に改善した信頼性が高い炭化珪素基繊維複合材料と、その構造を得るための効果的な製造方法とを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者らは、繊維束の内部においても充分なマトリックスが形成されるようなミクロ構造を実現するために、繊維束内において隣接するセラミックス繊維の間隙を制御する方法を種々検討した。その結果、複数のセラミックス繊維とカーボン繊維または有機高分子繊維とを束ねて繊維束（ヤーン）を形成し、その繊維束を使用して予備成形体（繊維プリフォーム）を形成し、この予備成形体の内外部に反応焼結によって炭化珪素（SiC）マトリックスを形成したときに、繊維束内で隣接するセラミックス繊維の間隙を任意に調整することが可能となった。特に、この間隙をセラミックス繊維の半径以上に設定したときに、繊維束内の隣接するセラミックス繊維間に充分なSiCマトリックスを均質に形成することが初めて可能になり、セラミックス繊維とマトリックスとの分散状態のばらつきが減少し、複合材料全体とし

4

ての初期破壊強度を大幅に改善できるという知見を得た。また繊維束を構成する全てのセラミックス繊維がマトリックスと界面を形成するため、初期亀裂進展後におけるセラミックス繊維の引き抜き（pull-out）抵抗の増大化に全てのセラミックス繊維が寄与することとなる。さらにセラミックス繊維とマトリックスとの界面におけるすべり抵抗も増大するため、破壊エネルギーが増大した炭化珪素基繊維複合材料が初めて得られるという知見を得た。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

【0013】すなわち本発明に係る炭化珪素基繊維複合材料は、複数のセラミックス繊維を束ねて形成した繊維束を、反応焼結炭化珪素から成るマトリックス中に配置した炭化珪素基繊維複合材料において、上記繊維束内で隣接するセラミックス繊維の平均間隙を、セラミックス繊維径の1/2以上に設定したことを特徴とする。またセラミックス繊維の表面に窒化ほう素（BN）から成るすべり層を形成することが望ましい。さらに複合材料中におけるセラミックス繊維の含有割合は、5〜55体積％に設定するとよい。

【0014】ここで上記炭化珪素基繊維複合材料のマトリックスを構成するセラミックスとしては、反応焼結法によって形成される炭化けい素（SiC）を採用している。一般に炭化珪素（SiC）焼結体を反応焼結法によって形成する場合には、カーボンブラック粉末等の炭素源と骨材成分との原料混合体を所定形状に成形し、得られた成形体を加熱しながら成形体中に熔融Siを含浸させて炭素源とSi成分とを反応させて緻密なSiC焼結体を形成している。

【0015】しかるに本発明では、セラミックス繊維間に介在させたカーボン繊維または有機高分子繊維を、反応焼結に必要な炭素源として使用している。すなわち上記カーボン繊維は熔融Si成分と反応焼結すると、SiCマトリックスとなる。一方、有機高分子繊維は簡単な熱処理によって炭化し、反応焼結に必要な炭素源に転化できる。炭化した有機高分子繊維もSi成分と反応焼結して、同様にSiCマトリックスとなる。

【0016】また上記カーボン繊維および有機高分子繊維は、共に繊維束内において隣接するセラミックス繊維間の間隙を制御する機能も有する。すなわち、従来のようにセラミックス繊維のみによって繊維束（ヤーン）を形成した場合においては、図3に示すようにセラミックス繊維2、2同士がほぼ密着した状態になるが、セラミックス繊維間に上記カーボン繊維または有機高分子繊維を介在させることにより、繊維束内においてセラミックス繊維間に間隙を容易に確保することができる。この間隙値は、セラミックス繊維とカーボン繊維または有機高分子繊維との配合比を変えることによって任意に設定することができる。

【0017】セラミックス繊維間に介在させたカーボン

(4)

特開平8-188469

5

繊維および有機高分子繊維は、S i 成分の反応焼結によって最終的にS i Cマトリックスとなる。したがって、繊維束内の各セラミックス繊維間にも充分にS i Cマトリックスが形成され、複合材料全体の初期破壊強度を高めることができ、かつ初期急激進展後におけるセラミックス繊維の引抜き (pull-out) の抵抗およびマトリックスとの界面でのすべり抵抗を増大化させることができ、破壊エネルギー値が大きいS i C基繊維複合材料が得られる。

【0018】またマトリックス中に配置される繊維束は複合材料の靱性を高めるために所定量複合化される。上記繊維束は、直径10 μm前後の微細なセラミックス繊維とカーボン繊維または有機高分子繊維とを数百本〜数千本程度束ねて直径0.1〜1.0mm程度の繊維束とした後に、この繊維束を2次元方向または3次元方向に編み上げて形成した一方向シート、クロス (織物) または予備成形体 (繊維プリフォーム) として使用される。上記有機高分子繊維としては、例えばポリエステル繊維などの各種合成繊維や天然繊維を使用することができる。

【0019】また上記繊維束を構成するセラミックス繊維の材質は、特に限定されるものではなく、種々のセラミックス繊維を用いることができる。このようなセラミックス繊維の具体例としては、炭化けい素系繊維 (S i C, S i-C-O, S i-T i-C-O等)、S i C被覆繊維 (芯線は例えばC)、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、ボロン繊維、窒化けい素系繊維、S i<sub>3</sub>N<sub>4</sub>被覆繊維 (芯線は例えばC) およびムライト繊維等があり、これらから選択された少なくとも一種を使用するとよい。

【0020】上記繊維束内で隣接するセラミックス繊維間の平均間隙の大小は、複合材料の初期破壊強度、破壊抵抗および剥離強度に大きな影響を及ぼすことが、本願発明者らの実験研究により明らかになり、本願発明では、上記セラミックス繊維間の平均間隙は、セラミックス繊維径の1/2以上に設定される。ここで、隣接したセラミックス繊維間の平均間隙または最近接したセラミックス繊維間の平均間隙は、図2に示すように複合材料1a中の繊維束の垂直断面の研磨面に露出した繊維束3bの中から10対のセラミックス繊維2、2をサンプリングして、その間隙値W1、W2、...W10の算術平均で表すものとする。この繊維束内におけるセラミックス繊維間の平均間隙がセラミックス繊維径の1/2未満となる場合においては、セラミックス繊維間に充分な炭素源を配置することができず、反応焼結によって繊維束内において充分なS i Cマトリックスを形成することが困難となり、強度および破壊エネルギーが大きい複合材料が得られにくい。一方、平均間隙がセラミックス繊維径の1/2以上に設定した場合には、セラミックス繊維間に形成される反応焼結S i Cマトリックスが充分となり、複合材料全体としての初期破壊強度を高めることが

6

できる。また繊維束を構成する全てのセラミックス繊維がS i Cマトリックスと結合する構造となるため、界面におけるすべり抵抗も大きくなり、複合材料の破壊エネルギーを高めることができる。

【0021】繊維束を編み上げて形成した一方向シート、繊維織物、繊維プリフォームは、複合材料全体に対して繊維体積率 (V<sub>f</sub>) で5%以上の割合となるようにマトリックス中に配置される。しかしながら繊維体積率が5%を超える過量となると、各セラミックス繊維の周囲にS i Cマトリックスを均一に配置することが困難になり、空隙など欠陥の発生に伴い複合材料の強度特性が急激に低下してしまう。したがって繊維複合効果が有効に現れる好ましい添加量は20〜40体積%の範囲である。

【0022】繊維束の径は、成形体中における繊維束の分散性および配向性さらには複合材料の強度特性に大きく影響を及ぼすものであり、本発明では直径が0.1mm〜1.0mmの連続繊維束を使用する。直径が0.1mm未満の場合には靱性向上効果が小さく、また直径が1.0mmを超える太い繊維束では、形状付与性が悪化する場合があるとともに短い領域でクラック進行を有効に抑制することが困難になる。

【0023】すなわち、直径が0.1mm〜1.0mmの連続繊維束を用いることによって、良好な形状付与性能を維持しつつ、繊維複合による靱性改良効果を充分に確保することが可能となる。但し、このような繊維束の体積率が5%未満であると、靱性改善効果が充分に発揮されず、また形状付与性能も低下するため、繊維束の体積率は5%以上とすることが好ましい。

【0024】また上記セラミックス繊維とマトリックスとの間の反応による強固な固着を防止するため、または両者の界面におけるすべりを改善するために、セラミックス繊維表面に厚さ0.05〜2 μm程度のすべり層を形成するとよい。このすべり層はセラミックス繊維表面に窒化ほう素 (BN) をコーティングして形成される。

【0025】上記すべり層によりセラミックス繊維と、マトリックスとの間の結合強度が最適化され、この最適な結合強度に起因して初期破壊後における保持強度が高く維持でき、靱性値が高い複合材料が得られる。

【0026】また複合材料の全表面に、繊維を含まないモノリシックセラミックスのみから成る厚さ50 μm以上の単体層を一体に形成し、繊維および繊維とマトリックスとの界面部が表面に露出しないように構成することにより、繊維の露出による酸化劣化および強度低下を防止することができる。さらに繊維表面に形成したすべり層を構成するBN成分の酸化によるすべり機能の低下が防止でき、複合材料の高温強度特性の劣化を効果的に防止することができる。上記モノリシックセラミックス単体層を厚さ500 μm以下に形成することにより、上記強度低下防止機能を十分に発揮できる。

(5)

特開平8-188469

7

【0027】上記マトリックス中に繊維束を配置した炭化珪素基繊維複合材料は、例えば以下のように製造される。すなわち反応焼結用の炭素源としてカーボン繊維を使用したSiC基繊維複合材料の製造方法は、複数のセラミックス繊維およびカーボン繊維を束ねた繊維束を使用して所定形状の繊維プリフォームを形成し、珪素および炭素源を含有するマトリックス出発原料を上記繊維プリフォームに含浸せしめて所定形状の成形体を形成し、得られた成形体を真空中または不活性ガス雰囲気中で1400～1550℃の温度範囲で加熱することにより珪素と炭素源およびカーボン繊維との反応焼結を行って炭化珪素から成るマトリックスを形成し、上記繊維プリフォームとマトリックスとを一体に複合化することを特徴とする。

【0028】一方、反応焼結用の炭素源として有機高分子繊維を使用したSiC基繊維複合材料の製造方法は、複数のセラミックス繊維および有機高分子繊維を束ねた繊維束を使用して所定形状の繊維プリフォームを形成し、珪素および炭素源を含有するマトリックス出発原料を上記繊維プリフォームに含浸せしめて所定形状の成形体を形成し、得られた成形体を500～1000℃の温度範囲で非酸化性雰囲気中で熱処理することにより上記有機高分子繊維を炭化した後に、真空中または不活性ガス雰囲気中で1400～1550℃の温度範囲で加熱することにより珪素と炭素源および炭化した有機高分子繊維との反応焼結を行って炭化珪素から成るマトリックスを形成し、上記繊維プリフォームとマトリックスとを一体に複合化することを特徴とする。

【0029】

【作用】上記構成に係る炭化珪素基繊維複合材料およびその製造方法によれば、焼結前の繊維束を構成するセラミックス繊維とカーボン繊維または有機高分子繊維との配合比を変えることによって繊維束内で隣接するセラミックス繊維の平均間隙を任意に調整することが可能となる。特に、この平均間隙をセラミックス繊維径の1/2以上に設定しているため、繊維束内の隣接するセラミックス繊維間に充分なSiCマトリックスを形成することが初めて可能になる。したがってセラミックス繊維とマトリックスとの分散状態のばらつきが減少し、複合材料全体としての初期破壊強度を大幅に改善できる。また繊維束を構成する全てのセラミックス繊維がマトリックスと結合するため、初期亀裂進展後におけるセラミックス繊維の引抜き（pull-out）抵抗の増大化に全てのセラミックス繊維が寄与することとなる。さらにセラミックス繊維とマトリックスとの界面におけるすべり抵抗も増大するため、破壊エネルギーが増大化した炭化珪素基繊維複合材料を提供することができる。

【0030】

【実施例】以下本発明の実施例について添付図面を参照して説明する。

8

#### 【0031】実施例1

直径14μmのSiC連続繊維を500本と、直径10μmのカーボン（C）繊維を500本とを束ねて繊維束（ヤーン）を形成し、SiC繊維とカーボン繊維とが混在した、直径約0.3mmのSiC連続繊維束を調製した。さらにこの繊維束を2次元方向に編み上げて平織りクロス状の繊維織物を多数調製した。

【0032】一方、母材としての平均粒径1.5μmのSiC粉末を70重量%および炭素源としての平均粒径0.1μmのカーボン粉末を30重量%から成る混合粉末を調製し、この混合粉末35重量%に対して水64.5重量%および分散剤0.5重量%を配合してマトリックス用スラリーを調製した。

【0033】次に繊維織物を縦50mm×横50mmの正方形形状に切断して多数の織物片を形成し、縦50mm×横50mm×深さ5mmのキャビティを有する圧力鋳込み成形用型内に上記織物片を10枚積層した予備成形体（繊維プリフォーム）を配置した。次に上記予備成形体中に前記マトリックス用スラリーを、1～10MPaの加圧力で鋳込み成形して成形体とした。

【0034】上記のように得られた成形体6は、図1に示すようにマトリックス成形体7中に、繊維束3aから成る予備成形体を配置した構造を有する。繊維束3aは複数のSiC連続繊維2とカーボン繊維5とが混在しており、SiC連続繊維2、2間に介在するカーボン繊維5によって、隣接するSiC連続繊維2、2間の間隙が確保されている。

【0035】次に、得られた成形体を自然乾燥し、さらに温度600～800℃で2時間脱脂した後に、Si粉末を充填した焼成容器（さや）内に配置し、真空中で温度1420℃で3時間加熱し、成形体中に溶融したSiを含浸させながら反応焼結を実施し、繊維束内を含めた成形体内部および外周部にSiCおよびSiから成る反応焼結マトリックスを台成して、図2に示すような実施例1に係るSiC基繊維複合材料1aを調製した。

【0036】この実施例1に係るSiC基繊維複合材料1aは、図2に示すように、互いに所定の間隙W1、W2、W3…を有して分散した複数のSiC連続繊維2により繊維束3bが形成されており、この繊維束3bがSiC反応焼結マトリックス4中に配置された構造を有する。図1に示す反応焼結前の成形体6の段階では存在していたカーボン繊維5はSi成分との反応焼結によってSiCマトリックス4に転換されている。したがって、繊維束3b内部にも充分にSiCマトリックス4が形成されるため、強度および破壊エネルギー特性に優れた複合材料1aが得られている。

#### 【0037】比較例1

カーボン繊維を全く使用せず、実施例1で使用したSiC連続繊維のみを500本束ねて繊維束を形成し、この繊維束を二次元方向に編み上げて平織りクロス状の繊維

(6)

特開平8-188469

9

10

織物を調製した。以下、実施例1と同様に、この繊維織物を使用して予備成形体を形成し、予備成形体中に前記のマトリックス用スラリーを挿込み成形して成形体とした。さらに得られた成形体を、Si粉末を充填した焼成容器中に配置し、真空中で1420℃で3時間反応焼結を実施することにより、比較例1に係るSiC基繊維複合材料を製造した。

#### 【0038】実施例2

直径10μmの窒化珪素連続繊維500本と直径8μmのポリエステル繊維500本とを束ねて繊維束を形成し、この繊維束を使用して三次元方向(x, y, z方向)の繊維束の本数比がx:y:z=1:1:0.1となる三次元織物を繊維ブリフォームとして調製した。次に得られた三次元織物内に実施例1で調製したマトリックス用スラリーを、減圧雰囲気中で挿込み成形して成形体とした。さらに得られた成形体を自然乾燥し、さらに真空中で温度800~1000℃で2時間熱処理することにより、ポリエステル繊維を炭化した後に、Si粉末を充填した焼成容器中に配置し、真空中で温度1420℃で3時間加熱し、成形体中に溶融したSiを含浸させながら反応焼結を実施し、繊維束を含める成形体内部および外周部にSiCおよびSiから成る反応焼結マトリックスを台成して実施例2に係るセラミックス基繊維複合材料を製造した。

#### 【0039】比較例2

ポリエステル繊維を全く使用せず、実施例2で利用した窒化珪素連続繊維のみを500本束ねて形成した繊維束を使用した以外は実施例2と同様な条件で処理して比較

\*例2に係るSiC基繊維複合材料を調製した。すなわち上記繊維束を使用して三次元方向(x, y, z方向)の繊維束の本数比がx:y:z=1:1:0.1となる三次元織物を繊維ブリフォームとして調製した。次に得られた三次元織物を真空中で温度400℃で2時間熱処理してサイジング剤を除去した。さらに熱処理した三次元織物内に実施例1で調製したマトリックス用スラリーを、減圧雰囲気中で挿込み成形して成形体とした。さらに得られた成形体を自然乾燥し、さらに温度600~800℃で2時間脱脂した後に、Si粉末を充填した焼成容器中に配置し、真空中で温度1420℃で3時間加熱し、成形体中に溶融したSiを含浸させながら反応焼結を実施し、成形体内部および外周部にSiCおよびSiから成る反応焼結マトリックスを台成して比較例2に係るSiC基繊維複合材料を製造した。

【0040】こうして調製した各実施例および比較例に係るSiC基繊維複合材料の特性を評価するため、各材料から試験片を切り出して、室温(20℃)および高温(1300℃)にて3点曲げ強度試験を実施して初期破壊強度を評価するとともに、室温(20℃)および高温(1300℃)における破壊エネルギーを測定した。ここで各試験片の破壊エネルギー値は、荷重-変位曲線の形状から破壊エネルギーを積算し、各比較例の場合を基準値1とし、その基準値に対する倍率を算出して相対値としてそれぞれ表示した。測定結果を下記表1に示す。

【0041】

【表1】

試料名	セラミックス繊維				カーボン繊維		有機高分子繊維			3点曲げ強度 (MPa)		破壊エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )	
	種類	直径 (μm)	体積率 (%)	平均間隙 (μm)	直径 (μm)	体積率 (%)	種類	直径 (μm)	体積率 (%)	室温 (20℃)	1300℃	室温 (20℃)	1300℃
実施例1	SiC連続繊維	14	25	10	10	18	-	-	-	400	415	10	12
比較例1	SiC連続繊維	14	25	10	-	-	-	-	-	230	245	1 (基準値)	1 (基準値)
実施例2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 連続繊維	10	30	8	-	-	ポリイミド	8	24	970	360	14	12
比較例2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 連続繊維	10	30	8	-	-	-	-	-	200	180	1 (基準値)	1 (基準値)

【0042】上記表1に示す結果から明かなように、繊維束内で隣接するセラミックス繊維の平均間隙を適正に制御した各実施例の複合材料によれば、上記繊維束内

SiCマトリックスを緻密に形成することが可能となるため、初期破壊強度が高くなり、クラックが発生した後においても、破壊抵抗が大きい複合材料が得られた。特



(7)

特開平8-188469

11

に各実施例に係る複合材料の曲げ強度は、比較例と比較して2倍近い高い値を示す一方、破壊エネルギーについては10倍以上も高い値を示しており、極めて高い破壊抵抗を示した。

【0043】一方、各比較例においては繊維束内において隣接するセラミックス繊維の間隙が過小であるため、繊維束内におけるマトリックス層の形成が不十分となるため、繊維束とマトリックスとの界面におけるクラック進展を阻止する機能が不十分で初期クラック発生後における強度保持率も低下し、破壊抵抗が低下した。

【0044】

【発明の効果】以上説明の通り本発明に係る炭化珪素基繊維複合材料およびその製造方法によれば、繊維束内で隣接するセラミックス繊維の平均間隙を任意に調整することが可能となる。特に、この平均間隙をセラミックス繊維径の1/2以上に設定しているため、繊維束内の隣接するセラミックス繊維間に十分なSiCマトリックスを形成することが初めて可能になる。したがってセラミックス繊維とマトリックスとの分散状態のばらつきが減少し、複合材料全体としての初期破壊強度を大幅に改善できる。また繊維束を構成する全てのセラミックス繊維がマトリックスと結合するため、初期亀裂進展後におけるセラミックス繊維の引抜き (pull-out) 抵抗の増大化\*

12

\*に全てのセラミックス繊維が奇与することとなる。さらにセラミックス繊維とマトリックスとの界面におけるすべり抵抗も増大するため、破壊エネルギーが増大化した炭化珪素基繊維複合材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る炭化珪素基繊維複合材料の焼結前における各繊維の配列状態を示す要部断面図。

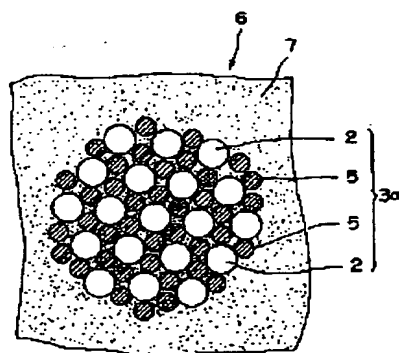
【図2】本発明に係る炭化珪素基繊維複合材料の一実施例を示す要部断面図。

10 【図3】セラミックス繊維束をマトリックス中に配置した従来のセラミックス基繊維複合材料の構成を示す要部断面図。

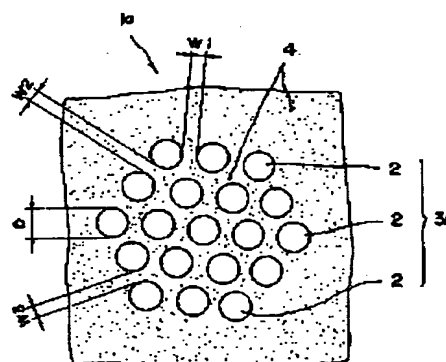
【符号の説明】

1. 1a セラミックス基繊維複合材料 (SiC基繊維複合材料)
- 2 セラミックス繊維 (SiC連続繊維)
3. 3a, 3b 繊維束 (ヤーン)
- 4 マトリックス (反応焼結SiCマトリックス)
- 5 カーボン繊維
- 6 成形体
- 7 マトリックス成形体
- D セラミックス繊維の直径
- W1, W2, W3... セラミックス繊維間の間隙

【図1】



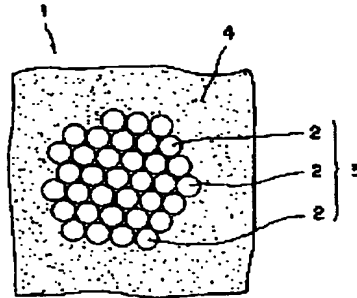
【図2】



(8)

特開平8-188469

【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 4 B 35/80

技術表示箇所

K  
G  
L